

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-42368

(P2000-42368A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 D 53/87		B 0 1 D 53/36	B 3 G 0 9 1
B 0 1 J 21/16		B 0 1 J 21/16	A 4 D 0 4 8
23/63		29/068	4 G 0 6 9
29/068		29/076	A
29/076		29/16	A
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-211038

(22) 出願日 平成10年7月27日 (1998.7.27)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 山本 伸司

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 高谷 真弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(74) 代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 排気ガス浄化方法

## (57) 【要約】

【課題】 低温排気ガスを浄化するにあたり、従来の触媒よりも耐久性が向上し、特に高温耐久後においても優れた低温活性と浄化性能、特に優れたHC浄化効率を示す排気ガス浄化方法を提供することにある。

【解決手段】 低温排気ガスを浄化するにあたり、排気ガス流れに対して上流側に、触媒層温度が室温から200℃の温度域で排気ガス中から酸素を選択的に分離・吸着する酸素貯蔵能を有し200℃～400℃の温度域で酸素放出能を有する酸素吸着材を含有する触媒を配置し、その下流側に室温から150℃の温度域で炭化水素吸着能を有し150℃の温度域で炭化水素脱離・浄化能を有する炭化水素吸着材と貴金属とを含有する触媒を配置し、前記上流側に配置した触媒の更に上流側に排気ガス流路切り換え可能なバルブを配置し、該下流側に配置した触媒が、その触媒層温度150℃～300℃の温度域で炭化水素を脱離・浄化する際に、該上流側の触媒から下流側の触媒に酸素が供給されるように上記触媒配置が設定され、前記バルブは上流側の触媒の触媒層中の温度に応じて調節される排気ガス浄化方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 低温排気ガスを浄化するにあたり、排気ガス流れに対して上流側に、触媒層温度が室温から 200℃の温度域で排気ガス中から酸素を選択的に分離・吸着する酸素貯蔵能を有し 200℃～400℃の温度域で酸素放出能を有する酸素吸着材を含有する触媒を配置し、その下流側に室温から 150℃の温度域で炭化水素吸着能を有し 150℃の温度域で炭化水素脱離・浄化能を有する炭化水素吸着材と貴金属とを含有する触媒を配置し、前記上流側に配置した触媒の更に上流側に排気ガス流路切り換え可能なバルブを配置し、該下流側に配置した触媒が、その触媒層温度 150℃～300℃の温度域で炭化水素を脱離・浄化する際に、該上流側の触媒から下流側の触媒に酸素が供給されるように上記触媒配置が設定され、前記バルブは上流側の触媒の触媒層中の温度に応じて調節されることを特徴とする排気ガス浄化方法。

【請求項 2】 上流側に配置した触媒は、酸素吸着材として、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 20 以下の A 型および X ゼオライトを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化方法。

【請求項 3】 上流側に配置した触媒の触媒層中の温度が 400℃に到達した際に、該触媒の上流側に設置したバルブを作動させ、排気ガス流路を切り替えて 400℃以上の温度を排気ガスが当該上流側に配置した触媒に流れ込むことを防止することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の排気ガス浄化方法。

【請求項 4】 上流側に配置した触媒は、次の組成式：

$[\text{A}] [\text{B}] \text{O}_y$

(式中、A は La、Sr、Ba、Pb、Nd 及び Ce からなる群より選ばれた一種以上の元素、B は Al、Ti、Cr、Mn、Co、Fe 及び Ni からなる群より選ばれた一種以上の元素、O は酸素を示し、y は各元素の原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示す) で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含有することを特徴とする請求項 1～3 いずれかの項記載の排気ガス浄化方法。

【請求項 5】 上流側に配置した触媒は、白金及び/又はパラジウムを担持したセリウム酸化物を含有することを特徴とする請求項 1～4 に記載の排気ガス浄化方法。

【請求項 6】 下流側に配置した触媒は、炭化水素吸着材として ZSM5、USY 及び β-ゼオライトからなる群より選ばれた一種以上のゼオライトと、貴金属として白金、パラジウム及びロジウムからなる群より選ばれた一種以上の金属と、活性アルミナと、セリア酸化物と、ジルコニウム酸化物と、バリウム化合物とを含有することを特徴とする請求項 1～5 に記載の排気ガス浄化方法。

【請求項 7】 炭化水素吸着材は、白金、パラジウム、リン、ホウ素、マグネシウム及びカルシウムからなる群より選ばれた一種以上の元素を含有することを特徴とする

る請求項 6 に記載の排気ガス浄化方法。

【請求項 8】 炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムと、ジルコニウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種以上の元素を金属換算で 1～40 モル % 及びセリウムを 60～98 モル % 含むセリウム酸化物とを含有する触媒成分層が配置されることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の排気ガス浄化方法。

【請求項 9】 炭化水素吸着材層の上部に配置したパラジウムを含有する触媒成分層の上部に、更に、白金、ロジウム、セリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種以上の元素を金属換算で 1～30 モル % ジルコニウムを 70～98 % 含むジルコニウム酸化物と、活性アルミナとを含有する触媒成分層が配置されることを特徴とする請求項 8 に記載の排気ガス浄化方法。

【請求項 10】 炭化水素吸着材層の上部に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも一種が含有される三元触媒が配置されることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の排気ガス浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス浄化方法に関し、特に自動車等の内燃機関からエンジン始動直後の低温時に排出される排気ガス中の炭化水素（以下、「HC」と称す）、一酸化炭素（以下「CO」と称す）及び窒素酸化物（以下、「NO<sub>x</sub>」と称す）のうち、特に、HC を効率良く浄化することができる排気ガス浄化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、排気ガス浄化用触媒は高温での耐久性が十分でなく、触媒が劣化し浄化能が著しく低下するため、エンジン始動直後の低温時に排出される排気ガス中の炭化水素（以下、「コールドHC」と称す）の低減を目的に、HC 吸着材を用いて一時的に貯蔵し、三元触媒が活性化した後、脱離させて該三元触媒で浄化する方法が検討されている。

【0003】かかる HC 吸着材を用いた排気ガス浄化用触媒としては、例えば、特開平 6-74019 号公報、特開平 7-144119 号公報、特開平 6-142457 号公報、特開平 5-59942 号公報又は特開平 7-102957 号公報等に開示されているものがある。

【0004】特開平 6-74019 号公報には、排気流路にバイパス流路を設け、エンジン始動直後のコールド時に排出される HC をバイパス流路に配置した HC 吸着材に一旦吸着させ、その後排気流路を切り換えて、下流の三元触媒が活性化した後、排気ガスの一部を HC 吸着触媒に通じ、脱離した HC を徐々に後段の三元触媒で浄化するシステムが提案されている。

【0005】特開平 7-144119 号公報には、エンジン始動直後のコールド時に前段の三元触媒に熱を奪われて中段の HC 吸着材の吸着効率を向上させ、前段の三

元触媒活性化後は、タンデム配置した中段のHC吸着材を介して後段の三元触媒に反応熱を伝熱し易くし、後段の三元触媒での浄化を促進するシステムが提案されている。

【0006】特開平6-142457号公報には、低温域で吸着したHCが脱離する際に、脱離HCを含む排気ガスを熱交換器で予熱し、三元触媒での浄化を促進するコールドHC吸着除去システムが提案されている。

【0007】特開平5-59942号公報には、触媒配置とバルブによる排気ガスの流路を切り換えることによ10  
って、HC吸着材の昇温を緩慢にし、コールドHCの吸着効率を向上するシステムが提案されている。

【0008】また、特開平7-102957号公報には、後段の酸化・三元触媒の浄化性能を向上するため、前段の三元触媒と中段のHC吸着材との間に空気を供給し、後段の酸化・三元触媒の活性化を促進するシステムが提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記公報中に記載されたHC吸着材を用いた従来のシステムでは、HC 20  
吸着材の耐久性が不十分なため、耐久後にはHC吸着効率が低下し、しかも、後段の三元触媒が活性化する前にHCが脱離してしまいエミッションを悪化させてしまう。

【0010】そこで、HC吸着材の吸着効率の向上や脱離遅延化を図るため、高温ガスのバイパス法や三元触媒暖気のための熱交換器が使用されているが、システム構成が複雑化する一方で、十分な効果が得られず、しかも、コストが著しく上昇するため、耐久性と吸着効率の高いHC吸着材が望まれている。 30

【0011】特に、HC吸着材から脱離するHCの浄化を目的とした三元触媒は、初期から耐久後まで高い浄化性能を維持するために貴金属を多量に使用したり、早期活性化と脱離HCの浄化促進を図るために空気を導入してりしている。このため、使用する貴金属量が少なくとも高い浄化性能が得られる触媒が望まれているが、貴金属を低減した場合には、耐久性が不十分となり、耐久後は低温域での触媒活性や浄化性能が悪化するという問題があった。

【0012】従って、本発明の目的は、低温排気ガスを 40  
浄化するにあたり、従来の触媒よりも耐久性が向上し、特に高温耐久後においても優れた低温活性と浄化性能、特に優れたHC浄化効率を示す排気ガス浄化方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために研究した結果、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化において、排気ガスの上流側に酸素貯蔵・放出能を有する触媒を、その下流側に炭化水素吸着・浄化能を有する触媒を配置 50

し、下流側の触媒が炭化水素を脱離・浄化する際に、上流側の触媒から下流側の触媒に酸素を供給することによって、吸着したコールドHCが脱離する際のHC浄化効率が著しく向上・維持されることを見出し、本発明に到達した。

【0014】請求項1記載の排気ガス浄化方法は、低温排気ガスを浄化するにあたり、排気ガス流れに対して上流側に、触媒層温度が室温から200℃の温度域で排気ガス中から酸素を選択的に分離・吸着する酸素貯蔵能を有し200℃～400℃の温度域で酸素放出能を有する酸素吸着材を含有する触媒を配置し、その下流側に室温から150℃の温度域で炭化水素吸着能を有し150℃の温度域で炭化水素脱離・浄化能を有する炭化水素吸着材と貴金属とを含有する触媒を配置し、前記上流側に配置した触媒の更に上流側に排気ガス流路切り換え可能なバルブを配置し、該下流側に配置した触媒が、その触媒層温度150℃～300℃の温度域で炭化水素を脱離・浄化する際に、該上流側の触媒から下流側の触媒に酸素が供給されるように上記触媒配置が設定され、前記バルブは上流側の触媒の触媒層中の温度に応じて調節されることを特徴とする。

【0015】請求項2記載の排気ガス浄化方法は、請求項1記載の排気ガス浄化方法において、上流側に配置した触媒が、酸素吸着材として、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が20以下のA型およびXゼオライトを含有することを特徴とする。

【0016】請求項3記載の排気ガス浄化方法は、請求項1又は2記載の排気ガス浄化方法において、上流側に配置した触媒の触媒層中の温度が400℃に到達した際に、該触媒の上流側に設置したバルブを作動させ、排気ガス流路を切り替えて400℃以上の温度を排気ガスが当該上流側に配置した触媒に流れ込むことを防止することを特徴とする。

【0017】請求項4記載の排気ガス浄化方法は、請求項1～3いずれかの項記載の排気ガス浄化方法において、上流側に配置した触媒が、次の組成式：[A]  
[B]  $\text{O}_y$  (式中、AはLa、Sr、Ba、Pb、Nd及びCeからなる群より選ばれた一種以上の元素、BはAl、Ti、Cr、Mn、Co、Fe及びNiからなる群より選ばれた一種以上の元素、Oは酸素を示し、yは各元素の原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示す)で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含有することを特徴とする。

【0018】請求項5記載の排気ガス浄化方法は、請求項1～4いずれかの項記載の排気ガス浄化方法において、上流側に配置した触媒が、白金及び/又はパラジウムを担持したセリウム酸化物を含有することを特徴とする。

【0019】請求項6記載の排気ガス浄化方法は、請求項1～5いずれかの項記載の排気ガス浄化方法におい

て、下流側に配置した触媒が、炭化水素吸着材として ZSM5、USY 及び  $\beta$ -ゼオライト からなる群より選ばれた一種以上のゼオライトと、貴金属として白金、パラジウム及びロジウム からなる群より選ばれた一種以上の金属と、活性アルミナと、セリア酸化物と、ジルコニウム酸化物と、バリウム化合物とを含有することを特徴とする。

【0020】請求項 7 記載の排気ガス浄化方法は、請求項 6 記載の排気ガス浄化方法において、炭化水素吸着材が、白金、パラジウム、リン、ホウ素、マグネシウム及びカルシウム からなる群より選ばれた一種以上の元素を含有することを特徴とする。

【0021】請求項 8 記載の排気ガス浄化方法は、請求項 7 記載の排気ガス浄化方法において、炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムと、ジルコニウム、ネオジウム及びランタン からなる群より選ばれた一種以上の元素を金属換算で 1~40 モル% 及びセリウムを 60~98 モル% 含むセリウム酸化物とを含有する触媒成分層が配置されることを特徴とする。

【0022】請求項 9 記載の排気ガス浄化方法は、請求項 8 記載の排気ガス浄化方法において、炭化水素吸着材層の上部に配置したパラジウムを含有する触媒成分層の上部に、更に、白金、ロジウム、セリウム、ネオジウム及びランタン からなる群より選ばれた一種を金属換算で 1~30 モル% ジルコニウムを 70~98% 含むジルコニウム酸化物と、活性アルミナとを含有する触媒成分層が配置されることを特徴とする請求項 8 記載の排気ガス浄化方法。

【0023】請求項 10 記載の排気ガス浄化方法は、請求項 8 又は 9 記載の排気ガス浄化方法において、炭化水素吸着材層の上部にアルカリ金属及びアルカリ土類金属 からなる群より選ばれた少なくとも一種が含有されている三元触媒が配置されることを特徴とする。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】本発明の排気ガス浄化方法としては、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスを浄化するにあたり、排気ガス流れに対して上流側に、触媒層温度が室温から 200℃ の温度域で排気ガス中から酸素を選択的に分離・吸着する酸素貯蔵能を有し 200℃~400℃ の温度域で酸素放出能を有する酸素吸着材を含有する触媒を配置し、その下流側に室温から 150℃ の温度域で炭化水素吸着能を有し 150℃ の温度域で炭化水素脱離・浄化能を有する炭化水素吸着材と貴金属とを含有する触媒を配置し、前記上流側に配置した触媒の更に上流側に排気ガス流路切り換え可能なバルブを配置し、該下流側に配置した触媒が、その触媒層温度 150℃~300℃ の温度域で炭化水素を脱離・浄化する際に、該上流側の触媒から下流側の触媒に酸素が供給されるように上記触媒配置が設定され、前記バルブは上流側の触媒の触媒層中の温度に応じて調節される構

成とすることによって、該下流側の触媒の脱離炭化水素浄化効率を向上することができる。

【0025】上流側に配置した触媒が含有する酸素貯蔵・供給能を有する酸素吸着材材料は、低温排気ガス中から酸素を選択的に分離・吸着できる  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比が 20 以下の A 型及び X 型ゼオライト が有効である。該ゼオライトを含有させた触媒は、触媒層温度が室温から 200℃ の温度域で排気ガス中の酸素を選択的に分離・貯蔵し、200℃ から 400℃ の温度域で酸素を放出でき、下流側の触媒が低温排気ガスから吸着した炭化水素を脱離・浄化する際に酸素を効率的に供給でき、貴金属の HC 浄化効率を向上させることができる。その量は、触媒 1 L あたり 10 g~300 g が性能向上の点から好ましい。

【0026】また、該上流側の触媒層中の温度（当該触媒層中に温度検出器を設置して温度を検出）が 400℃ に到達した際に、該触媒の上流側に設置したバルブを作動させて排気ガス流路を切り替えるが、これは 400℃ 以上の温度の排気ガスが酸素吸着材に流れ込むことを防止して、該ゼオライトの熱による構造破壊を防止するためである。

【0027】また、該上流側に配置した触媒が、触媒層温度の上昇により 200℃ 以上の温度域で酸素を放出するため、耐熱性に優れた材料として、次の組成式：

【A】 $[\text{B}]_y\text{O}_x$

（A は、La、Sr、Ba、Pb、Nd、Ce からなる群より選ばれた一種以上の元素、B は、Al、Ti、Cr、Mn、Co、Fe、Ni からなる群より選ばれた一種以上の元素、O は酸素を示し、y は各元素の原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示す）で表される酸素移動性の高いペロブスカイト型構造の複合酸化物を含有することができる。このことによって、該上流側に配置した酸素吸着材たるゼオライトの性能低下を補うことができ、該下流側に配置した触媒の脱離炭化水素の浄化効率を更に向上できる。

【0028】更に、該上流側に配置した触媒が、触媒層温度の上昇により 200℃ 以上の温度域で酸素を放出する作用を促進するため、白金及び/又はパラジウムを担持したセリウム酸化物を含有させることができる。該触媒に、白金及び/又はパラジウム担持セリウム酸化物を含有させることによって、上流側に配置した触媒の耐久性が向上し、該下流側に配置した触媒の脱離炭化水素の浄化効率を長期間に渡って向上できる。

【0029】上流側に配置した触媒が含有する酸素貯蔵・供給能を有する材料の合計使用量としては、上記、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比が 20 以下の A 型及び X 型ゼオライトと、ペロブスカイト型構造の複合酸化物と、白金及び/又はパラジウムを担持したセリウム酸化物とを組合せて、上流触媒 1 L あたり 10 g~300 g が好ましい。酸素貯蔵・供給能を有する材料の使用量が 10 g 未

滴では吸着性能が十分に発現せず、逆に300gを越えても吸着性能は飽和し、経済的にも有効でない。

【0030】また、下流側に配置される、低温域で排出される炭化水素を吸着する材料としては、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が20以上のZSM5、USY及びβ-ゼオライトからなる群より選ばれた一種以上を用いることによって、低温域で排出される種々の炭化水素を効率良く吸着することができる。炭化水素吸着材の使用量は、触媒1Lあたり10g～300gが好ましい。炭化水素吸着材の使用量が10g未満では吸着性能が十分に発現せず、逆に300gを越えても吸着性能は飽和し、経済的にも有効でない。更に、該炭化水素吸着材から脱離する炭化水素を浄化するため、貴金属として白金、パラジウム及びロジウムからなる群より選ばれた一種以上の元素と、活性アルミナと、セリア酸化物と、ジルコニウム酸化物と、バリウム化合物とを含有することによって、触媒層温度の上昇に伴って脱離する炭化水素を効率良く浄化することができる。その量は触媒1Lあたり、貴金属は1g～30g、活性アルミナは10g～300g、セリア酸化物は5g～100g、ジルコニウム酸化物は5g～100g、バリウム化合物は1g～50gであることが脱離HCを効率良く浄化する点から好ましい。

【0031】更に、炭化水素吸着材の高温下における構造安定性（耐熱性）と、コールドHCの吸着能や温度上昇時のHC脱離抑制性能を向上するため、白金、パラジウム、リン、ホウ素、マグネシウム及びカルシウムからなる群より選ばれた一種以上の元素を含有することができる。かかる元素の含有量は、HC吸着材に対して、0.1重量%から10重量%である。0.1重量%未満だと十分な改良効果が得られず、逆に、10重量%より多く使用すると、ゼオライトの細孔が閉塞しHC吸着能が低下する。

【0032】更に、炭化水素吸着材で吸着したHCが脱離する際の浄化効率を向上するため、該炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムと、ジルコニウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種以上の元素を金属換算で1～40モル%セリウムを60～98モル%含むセリウム酸化物とを含有する触媒成分層を配置することができる。特に、パラジウムの浄化性能と耐久性を向上させるため、パラジウム含有触媒成分層中に、ジルコニウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種以上の元素を金属換算で1～40モル%セリウムを60～98モル%含むセリウム酸化物を含有させることによって、酸素吸蔵能の高いセリウム酸化物が、リッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し易くなるため、パラジウムの酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとし、パラジウムの触媒能の低下を抑制できる。かかるパラジウムの使用量は、触媒1Lあたり1g～30gであることが浄化性能の点から好ましい。かかるセリウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり

5～100gである。5g未満だと十分な貴金属の分散性が得られず、100gより多く使用しても改良効果は飽和し有効でない。

【0033】更に、パラジウムの耐被毒性や浄化性能を向上するため、パラジウムを含有する触媒成分層の上部に、白金、ロジウム、セリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種以上の元素を金属換算で1～30モル%ジルコニウムを70～98モル%含むジルコニウム酸化物と活性アルミナとを含有する触媒成分層を配置することができる。前記白金やロジウムが担持される基材としては、白金やロジウムの耐久性を向上させるため、ジルコニウム酸化物が適切である。特に、酸素吸蔵能の高いセリウム含有ジルコニウム酸化物が、リッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し易くなるため、白金やロジウムの酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとし、白金やロジウムの触媒能の低下を抑制できる。

【0034】かかるジルコニウム酸化物のセリウム含有量は0.01モル%から30モル%である。セリウム含有量が0.01モル%未満では $\text{ZrO}_2$ のみの場合と変わらず、上記した元素の $\text{ZrO}_2$ のセリウムの酸素吸蔵能による改良効果が現れず、また、セリウム含有量が30モル%を越えるとこの効果が飽和もしくは逆にBET比表面積や熱安定性が低下する。ジルコニウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり5～100gである。5g未満だと十分な貴金属の分散性が得られず、100gより多く使用しても改良効果は飽和し有効でない。

【0035】また、パラジウムの低温活性を向上するため、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含有する三元触媒を配置することができる。これらの金属には、例えばカリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ナトリウム、マグネシウム、イットリウムやランタン等がある。かかる元素の含有量は触媒1L中1～40gである。1g未満では、HC類の貴金属に対する吸着被毒の緩和やパラジウムのシンタリングを抑制できず、逆に、40gを越えても有為な増量効果が得られず逆に性能を低下させる。

#### 【0036】

【実施例】本発明を次の調製例、実施例及び比較例により説明する。特に表示がない限り、部は重量部示す。

#### 【0037】調製例1

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$ のA型ゼオライト粉末を400部、組成式： $[\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.1}][\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.1}]\text{O}_x$ のペロブスカイト型複合酸化物粉末を250部、パラジウム担持濃度0.1%のパラジウム担持セリウム酸化物( $\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.99}\text{Ce}_{0.07}\text{O}_x$ )粉末を250部と、シカゾル( $\text{SiO}_2$ 濃度として20%)を500部と、純水2000gとを磁性ボールミルに投入し、混合・粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコージェライト質モノリス

担体(1.0L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量300g/Lー担体の上流触媒Aを得た。パラジウム担持量は2.12g/cf(0.075g/L)であった。

#### 【0038】調製例2

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25のβ-ゼオライト粉末を600部、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50のZSM5を200部、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25のUSYを100部と、シリカゾル(SiO<sub>2</sub>濃度として20%)を500部と、純水1500gとを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコージェライト質モノリス担体(1.0L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量200g/Lー担体の上流触媒を得た(触媒B)。

【0039】セリウム3モル%(CeO<sub>2</sub>に換算して8.7重量%)、ジルコニウム3モル%(ZrO<sub>2</sub>に換算して6.3重量%)とランタン2モル%(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して5.5重量%)を含有するアルミナ粉末(粉末A)に硝酸パラジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末(粉末B)を得た。この粉末BのPd濃度は11重量%であった。

【0040】ランタン1モル%(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して2重量%)とジルコニウム3.2モル%(ZrO<sub>2</sub>に換算して2.5重量%)を含むセリウム酸化物粉末(粉末C)に硝酸パラジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pd担持セリウム酸化物(La<sub>0.01</sub>Zr<sub>0.32</sub>Ce<sub>0.67</sub>O<sub>x</sub>)粉末(粉末D)を得た。この粉末DのPd濃度は2.5重量%であった。

【0041】上記粉末B880g、粉末D280g、活性アルミナ40g及び硝酸水溶液1500gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を触媒Bに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量260g/Lー担体の触媒を得た。パラジウム担持量は146.67g/cf(5.18g/L)であった(触媒C)。

【0042】次いで、Zr3重量%を担持した活性アルミナ物粉末(粉末E)に硝酸ロジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Rh担持Zr3重量%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(粉末F)を得た。この粉末FのRh濃度は2.0重量%であった。

【0043】上記粉末Eを470部と、La1モル%、Ce20モル%、Zr79モル%のジルコニウム酸化物粉末(粉末F)を300部と、活性アルミナ30部と、

硝酸水溶液1500gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を触媒Cに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量300g/Lー担体の触媒を得た。ロジウム担持量は13.33g/cf(0.47g/L)であった(触媒D)。

【0044】次いで、上記触媒成分担持コージェライト質モノリス担体に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させて下流触媒をE得た。

#### 【0045】調製例3

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=15のA型ゼオライト粉末400部に代わり、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=15のX型ゼオライト粉末を400部とし、組成式:[La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.1</sub>][Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>]O<sub>x</sub>のペロブスカイト型複合酸化物粉末250部に代わり、組成式[La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.05</sub>Nd<sub>0.05</sub>][Cr<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.1</sub>Al<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.05</sub>]O<sub>y</sub>のペロブスカイト型複合酸化物粉末を250部とし、白金担持濃度0.1重量%の白金担持セリウム酸化物(La<sub>0.01</sub>Zr<sub>0.32</sub>Ce<sub>0.67</sub>O<sub>x</sub>)粉末の量を250部として用いた以外は、実施例1に準じて上流触媒Fを得た。

#### 【0046】調製例4

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=15のA型ゼオライト粉末400部に代わり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=15のA型ゼオライト粉末を100部及びSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=15のX型ゼオライト粉末を100部とし、組成式:[La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.1</sub>][Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>]O<sub>x</sub>のペロブスカイト型複合酸化物粉末250部に代わり、組成式[La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.05</sub>Nd<sub>0.05</sub>][Cr<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.1</sub>Al<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.05</sub>]O<sub>y</sub>のペロブスカイト型複合酸化物粉末を100部とし、パラジウム担持濃度0.1重量%のパラジウム担持セリウム酸化物(La<sub>0.01</sub>Zr<sub>0.32</sub>Ce<sub>0.67</sub>O<sub>x</sub>)粉末の量を600部として用いた以外は、実施例1に準じ、上流触媒Gを得た。

#### 【0047】調製例5

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=15のA型ゼオライト粉末400部に代わり、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=15のA型ゼオライト粉末を50部及びSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=15のX型ゼオライト粉末を50部とし、組成式:[La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.1</sub>][Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>]O<sub>x</sub>のペロブスカイト型複合酸化物粉末250部に代わり、組成式[La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.1</sub>][Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>]O<sub>y</sub>のペロブスカイト型複合酸化物粉末を100部とし、パラジウム担持濃度0.1重量%のパラジウム担持セリウム酸化物(La<sub>0.01</sub>Zr<sub>0.32</sub>Ce<sub>0.67</sub>O<sub>x</sub>)粉末の量を700部として用いた以外は、実

施例 1 に準じ、上流触媒 H を得た。

【0048】調製例 6

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$  の A 型ゼオライト粉末 400 部に代わり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$  の A 型ゼオライト粉末を 50 部とし、組成式： $[\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.1}][\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.1}]\text{O}_y$  のペロブスカイト型複合酸化物粉末 250 部に代わり、組成式  $[\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}][\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.8}]\text{O}_y$  のペロブスカイト型複合酸化物粉末 50 部とし、パラジウム担持濃度 0.1 重量% のパラジウム担持セリウム酸化物 ( $\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.99}\text{Ce}_{0.99}\text{O}_x$ ) 粉末の量を 900 部として用いた以外は、実施例 1 に準じ、上流触媒 H を得た。

【0049】調製例 7

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$  の A 型ゼオライト粉末 400 部に代わり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$  の X 型ゼオライト粉末を 50 部とし、組成式： $[\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.1}][\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.1}]\text{O}_y$  のペロブスカイト型複合酸化物粉末 250 部に代わり、組成式  $[\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}]\text{O}_y$  のペロブスカイト型複合酸化物粉末を 50 部とし、パラジウム担持濃度 0.1 重量% のパラジウム担持セリウム酸化物 ( $\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.99}\text{Ce}_{0.99}\text{O}_x$ ) 粉末の量を 800 部として用いた以外は、実施例 1 に準じ、上流触媒 J を得た。

【0050】調製例 8

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の  $\beta$ -ゼオライト粉末 600 部、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$  の ZSM5 200 部、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の USY100 部に代わり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の  $\beta$ -ゼオライト粉末の量を 800 部、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$  の ZSM5 の量を 50 部、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の USY の量を 50 部として用いた以外は、実施例 2 に準じ、下流触媒 K を得た。

【0051】調製例 9

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の  $\beta$ -ゼオライト粉末 600 部に代わり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の  $\beta$ -ゼオライト粉末の量を 900 部として用い、更に、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$  の ZSM5 及び  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の USY を用いない以外は、実施例 2 に準じ、下流触媒 L を得た。

【0052】調製例 10

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$  の ZSM5 200 部、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の USY100 部に代わり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$  の ZSM5 を 400 部、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の USY の量を 500 部として用い、更に  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の  $\beta$ -ゼオライト粉末を用いない以外は、実施例 2 に準じ、下流触媒 M を得た。

【0053】調製例 11

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$  の  $\beta$ -ゼオライト粉末 90

0 部に代わり、ホウ素 0.5 重量%、カルシウム 0.1 重量% を含む  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$  の  $\beta$ -ゼオライト 900 部を用いた以外は、実施例 9 に準じ、下流触媒 N を得た。

【0054】調製例 12

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の  $\beta$ -ゼオライト粉末 600 部、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$  の ZSM5 200 部、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の USY100 部に代わり、リン 0.1 重量%、マグネシウム 0.1 重量%、パラジウム 0.1 重量% を含む  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の  $\beta$ -ゼオライト 700 部と、白金 0.1 重量%、ホウ素 0.1 重量%、カルシウム 0.1 重量% を含む  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$  の ZSM5 を 100 部と、リン 0.5 重量%、カルシウム 0.1 重量% を含む  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  の USY100 部とを用いた以外は、実施例 9 に準じ、下流触媒 O を得た。

【0055】比較調製例 1

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$  の A 型ゼオライト粉末 900 部と、シリカゾル ( $\text{SiO}_2$  濃度として 20%) 500 部とのみを用いた以外は、実施例 1 に準じ、上流触媒 P を得た。

【0056】比較調製例 2

$[\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.1}][\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.1}]\text{O}_y$  粉末 900 部と、シリカゾル ( $\text{SiO}_2$  濃度として 20%) 500 部とのみを用いた以外は、実施例 1 に準じ、上流触媒 Q を得た。

【0057】比較調製例 3

パラジウム担持濃度 0.1 重量% のパラジウム担持セリウム酸化物 ( $\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.99}\text{Ce}_{0.99}\text{O}_x$ ) 粉末 900 部と、シリカゾル ( $\text{SiO}_2$  濃度として 20%) 500 部とのみを用いた以外は、実施例 1 に準じ、上流触媒 R を得た。

【0058】比較調製例 4

実施例 2 で得られた粉末 B 880 g 及び粉末 D 280 g と、活性アルミナ 40 g と、硝酸水溶液 1500 g とを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコージェライト質モノリス担体 (1.0 L、400 セル) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で 1 時間焼成した。この作業を 2 度行い、コート量重量 60 g/L 担体の触媒を得た。パラジウム担持量は 146.67 g/cf (5.18 g/L) であった (触媒 S)。

【0059】次いで、実施例 2 で得られた粉末 E 470 部と、La 1 モル%、Ce 20 モル%、Zr 79 モル% のジルコニウム酸化物粉末 (粉末 F) 300 部と、活性アルミナ 30 部と、硝酸水溶液 1500 g とを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を上記触媒 S に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で 1 時間焼成した。この作業を 2 度行い、コート量重量 100 g/L

L-担体の触媒を得た。ロジウム担持量は13.33 g/cf (0.47 g/L)であった(触媒T)。

【0060】次いで、上記触媒成分担持コーゼライト質モノリス担体に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10 g/Lを含有させて、下流触媒Uを得た。

【0061】比較調製例5

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25のβ-ゼオライト粉末600部、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50のZSM5 200部、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25のUSY100部と、シリカゾル(SiO<sub>2</sub>濃度として20%)を500部と、純水1500 gとを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を触媒Uに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量30 g/L-担体の、下流触媒Vを得た。

\*

\*【0062】比較調製例6

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25のβ-ゼオライト粉末600部、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50のZSM5 200部、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25のUSY100部と、シリカゾル(SiO<sub>2</sub>濃度として20%)を500部と、純水1500 gとを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を比較例4で得られた触媒Uに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量200 g/L-担体の、下流触媒Wを得た。

10

【0063】上記調製例1~12及び比較調製例1~6で得られた各触媒の仕様を表1及び2に示す。

【0064】

【表1】



調製例	組成	コト量 (g/L)	PM量 (g/L)	備考
1 触媒A	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =15, A型E-477 [La <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.35</sub> Nd <sub>0.1</sub> ][Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.1</sub> VO <sub>0.1</sub> ]Oy Pd <sub>0.1</sub> %/La <sub>0.01</sub> Zr <sub>0.32</sub> Ce <sub>0.67</sub> Ox SiO <sub>2</sub> sol.	120.0 75.0 75.0 30.0	PM 0.075	触媒貯蔵・放出触媒
2 触媒E	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =25, B-E-477 SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =50, ZSM5 SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =25, LSY SiO <sub>2</sub> sol. Pd <sub>11</sub> %/Ce <sub>3</sub> mol%, Zr <sub>3</sub> mol%, La <sub>2</sub> mol%, N-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pd <sub>2.5</sub> %/La <sub>0.01</sub> Zr <sub>0.32</sub> Ce <sub>0.67</sub> Ox Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> %/Zr <sub>3</sub> mol%, N-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> La <sub>0.01</sub> Ce <sub>0.22</sub> Pr <sub>0.79</sub> Ox Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaO	120.0 10.0 20.0 20.0 44.0 11.0 2.0 21.5 15.0 1.5 10.0	PM 5.18 18 0.47	内層・ 炭化水素吸着材 中層・ 貴金属成分層 表層・ 貴金属成分層
3 触媒F	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =15, X型E-477 [La <sub>0.55</sub> Pr <sub>0.25</sub> Nd <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.05</sub> Nb <sub>0.05</sub> ][Co <sub>0.1</sub> V <sub>0.04</sub> Cr <sub>0.20</sub> Fe <sub>0.1</sub> Nb <sub>0.1</sub> VO <sub>0.05</sub> ]Oy Pd <sub>0.1</sub> %/La <sub>0.01</sub> Zr <sub>0.32</sub> Ce <sub>0.67</sub> Ox SiO <sub>2</sub> sol.	170.0 75.0 75.0 30.0	PM 0.075	触媒貯蔵・放出触媒
4 触媒G	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =15, X型E-477 SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =15, X型E-477 [La <sub>0.55</sub> Pr <sub>0.25</sub> Nd <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.05</sub> Nb <sub>0.05</sub> ][Co <sub>0.1</sub> V <sub>0.04</sub> Cr <sub>0.20</sub> Fe <sub>0.1</sub> Nb <sub>0.1</sub> VO <sub>0.05</sub> ]Oy Pd <sub>0.1</sub> %/La <sub>0.01</sub> Zr <sub>0.32</sub> Ce <sub>0.67</sub> Ox SiO <sub>2</sub> sol.	20.0 0.0 30.0 180.0 30.0	PM 0.18	触媒貯蔵・放出触媒
5 触媒H	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =15, A型E-477 SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =15, X型E-477 [La <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.1</sub> ][Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.9</sub> ]Oy Pd <sub>0.1</sub> %/La <sub>0.01</sub> Zr <sub>0.32</sub> Ce <sub>0.67</sub> Ox SiO <sub>2</sub> sol.	15.0 15.0 30.0 210.0 30.0	PM 0.21	触媒貯蔵・放出触媒
6 触媒I	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =15, A型E-477 [La <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.1</sub> ][Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.9</sub> ]Oy Pd <sub>0.1</sub> %/La <sub>0.01</sub> Zr <sub>0.32</sub> Ce <sub>0.67</sub> Ox SiO <sub>2</sub> sol.	15.0 15.0 240.0 30.0	PM 0.21	触媒貯蔵・放出触媒
7 触媒J	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =15, X型E-477 [La <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.1</sub> ][Co <sub>1.0</sub> ]Oy Pd <sub>0.1</sub> %/La <sub>0.01</sub> Zr <sub>0.32</sub> Ce <sub>0.67</sub> Ox SiO <sub>2</sub> sol.	15.0 15.0 240.0 30.0	PM 0.21	触媒貯蔵・放出触媒
8 触媒K	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =25, B-E-477 SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =50, ZSM5 SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =25, LSY SiO <sub>2</sub> sol. Pd <sub>11</sub> %/Ce <sub>3</sub> mol%, Zr <sub>3</sub> mol%, La <sub>2</sub> mol%, N-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pd <sub>2.5</sub> %/La <sub>0.01</sub> Zr <sub>0.32</sub> Ce <sub>0.67</sub> Ox Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> %/Zr <sub>3</sub> mol%, N-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> La <sub>0.01</sub> Ce <sub>0.22</sub> Pr <sub>0.79</sub> Ox Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaO	160.0 10.0 10.0 20.0 44.0 11.0 2.0 21.5 15.0 1.5 10.0	PM 5.18 18 0.47	内層・ 炭化水素吸着材 中層・ 貴金属成分層 表層・ 貴金属成分層
9 触媒L	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =50, B-E-477 SiO <sub>2</sub> sol. Pd <sub>11</sub> %/Ce <sub>3</sub> mol%, Zr <sub>3</sub> mol%, La <sub>2</sub> mol%, N-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pd <sub>2.5</sub> %/La <sub>0.01</sub> Zr <sub>0.32</sub> Ce <sub>0.67</sub> Ox Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> %/Zr <sub>3</sub> mol%, N-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> La <sub>0.01</sub> Ce <sub>0.22</sub> Pr <sub>0.79</sub> Ox Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaO	160.0 20.0 11.0 11.0 2.0 21.5 15.0 1.5 10.0	PM 5.18 18 0.47	内層・ 炭化水素吸着材 中層・ 貴金属成分層 表層・ 貴金属成分層
10 触媒M	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =50, ZSM5 SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =25, LSY SiO <sub>2</sub> sol. Pd <sub>11</sub> %/Ce <sub>3</sub> mol%, Zr <sub>3</sub> mol%, La <sub>2</sub> mol%, N-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pd <sub>2.5</sub> %/La <sub>0.01</sub> Zr <sub>0.32</sub> Ce <sub>0.67</sub> Ox Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> %/Zr <sub>3</sub> mol%, N-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> La <sub>0.01</sub> Ce <sub>0.22</sub> Pr <sub>0.79</sub> Ox Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaO	80.0 100.0 20.0 44.0 11.0 2.0 21.5 15.0 1.5 10.0	PM 5.18 18 0.47	内層・ 炭化水素吸着材 中層・ 貴金属成分層 表層・ 貴金属成分層

実施例	組成	コート量 (g/L)	PM量 (g/L)	備考
11 触媒H	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =50, H <sub>2</sub> O 5wt.%, CaO 1wt.%, β-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150.0		内層: 炭化水素吸着材 中層: 貴金属成分層 表層: 貴金属成分層
	SiO <sub>2</sub> sol.	20.0		
	Pd 11%, Ce 3mol.%, Zr 3mol.%, La 2mol.%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0	Pd 5.18	
	Pd 2.5%, La 0.01Zr 0.32Ce 0.67O <sub>x</sub>	11.0		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0		
	Rh 2%, Zr 3wt.%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.5		
12 触媒O	La 0.01Ce 0.22Zr 0.79O <sub>x</sub>	15.0	Rh 0.17	内層: 炭化水素吸着材 中層: 貴金属成分層 表層: 貴金属成分層
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5		
	H <sub>2</sub> O	10.0		
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =25, Pd 1wt.%, MgO 1wt.%, Pt 0.1wt.%, β-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140.0		
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =50, Pt 0.1%, H <sub>2</sub> O 1%, CaO 0.1%, ZSM5	20.0		
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =25, Pd 0.5wt.%, CaO 0.1wt.%, USY	20.0		
比較 調製例	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =25, Pd 1wt.%, Ce 3mol.%, Zr 3mol.%, La 2mol.%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0		内層: 炭化水素吸着材 中層: 貴金属成分層 表層: 貴金属成分層
	Pd 2.5%, La 0.01Zr 0.32Ce 0.67O <sub>x</sub>	11.0	Pd 5.18	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0		
	Rh 2%, Zr 3wt.%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.5		
	La 0.01Ce 0.22Zr 0.79O <sub>x</sub>	15.0	Rh 0.17	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5		
比較 調製例	組成	コート量 (g/L)	PM量 (g/L)	備考
	1 触媒P	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =15, A型γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のみ、 触媒貯蔵・放出触媒
	2 触媒Q	[La 0.65Pd 0.38Ba 0.1][W 0.4Ce 0.4Fe 0.1Al 0.1]O <sub>y</sub>		γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のみ、 触媒貯蔵・放出触媒
	3 触媒R	Pd 0.1%, La 0.01Zr 0.32Ce 0.67O <sub>x</sub>		貴金属保持セリウム 触媒貯蔵・放出触媒
	4 触媒U	Pd 11%, Ce 3mol.%, Zr 3mol.%, La 2mol.%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0	三元触媒 内層: 貴金属成分層 表層: 貴金属成分層
	Pd 2.5%, La 0.01Zr 0.32Ce 0.67O <sub>x</sub>	11.0	Pd 5.18	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0		
	Rh 2%, Zr 3wt.%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.5		
	La 0.01Ce 0.22Zr 0.79O <sub>x</sub>	15.0	Rh 0.17	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5		
5 触媒V	H <sub>2</sub> O	10.0		炭化水素吸着材と貴 金属成分層の配列を 逆転 内層: 貴金属成分層 中層: 貴金属成分層 表層: 炭化水素吸着材
	Pd 11%, Ce 3mol.%, Zr 3mol.%, La 2mol.%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0		
	Pd 2.5%, La 0.01Zr 0.32Ce 0.67O <sub>x</sub>	11.0	Pd 5.18	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0		
	Rh 2%, Zr 3wt.%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.5		
	La 0.01Ce 0.22Zr 0.79O <sub>x</sub>	15.0	Rh 0.17	
6 触媒W	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5		炭化水素吸着材のみ の触媒
	H <sub>2</sub> O	10.0		
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =25, Pd 1wt.%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1wt.%, Pd 0.1wt.%, β-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120.0		
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =50, Pt 0.1%, H <sub>2</sub> O 1%, CaO 0.1%, ZSM5	40.0		
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =25, Pd 0.5wt.%, CaO 0.1wt.%, USY	20.0		
	SiO <sub>2</sub> sol.	20.0		

## 【0066】実施例1～12及び比較例1～7

\*触媒を、以下の耐久条件により耐久を行った。

前記調製例1～12及び比較調製例1～6で得られた各\*

【0067】

## 耐久条件

エンジン排気量	3000cc
燃料	無鉛ガソリン
触媒入口ガス温度	500℃
耐久時間	50時間
入口ガス組成	CO 0.5±0.1% O <sub>2</sub> 0.5±0.1% HC 約1100ppm NO 1300ppm CO <sub>2</sub> 15%
A/F変動	2750回(周期65秒/回)
	周期:A/F=14.6 55秒
	燃料カット 5秒
	リッチ スパイク 5秒(CO=2%)

【0068】次いで、耐久後の各触媒を、以下の表3に示す触媒配置及び図1に示す評価システムに設置して、排気ガス浄化用触媒装置を得た。各装置を用いて、排気\*

\*ガスを浄化する方法は以下の条件で行なった。

【0069】

#### 浄化評価条件

エンジン排気量 日産自動車株式会社製 V型6気筒 3.3 L  
燃料 無鉛ガソリン  
評価モード LA4-CH (A-b a g)

【0070】各実施例、比較例について上記浄化条件で、※(LA4Abagの0-60秒間)との差分とする。未浄化測定した評価結果(エミッション値)を表3に示す。脱離HC量は、上記コールドHC吸着量に対し、60秒

【0071】但し、コールドHC排出量は、触媒配置1 10以降のベースエミッションとの差分を未浄化脱離HCとする。また、  
コールドHC吸着量は、触媒配置1にTWCを、配置2及び3に各々の触媒を配置し、上記ベースエミッション ※

$$\text{脱離HC浄化率} = \frac{[\text{コールドHC吸着量}] - [\text{未浄化脱離HC量}]}{[\text{コールドHC吸着量}]} \times 100$$

脱離HC浄化量=コールドHC吸着量-未浄化脱離HC ★【0072】  
量として測定した。 ★ 【表3】

	触媒配置			コールドHC 排出量 (g/test)	コールドHC 吸着量 (g/test)	未浄化 脱離HC量 (g/test)	脱離HC 浄化率 (%)	脱離HC 浄化量 (g/test)
	1	2	3					
実施例 1	TWC	触媒A	触媒E	1.22	0.915	0.706	22.8	0.209
実施例 2	TWC	触媒F	触媒E	1.22	0.915	0.705	23.0	0.210
実施例 3	TWC	触媒G	触媒E	1.22	0.915	0.704	23.1	0.211
実施例 4	TWC	触媒H	触媒E	1.22	0.915	0.702	23.3	0.213
実施例 5	TWC	触媒J	触媒E	1.22	0.915	0.703	23.2	0.212
実施例 6	TWC	触媒J	触媒E	1.22	0.915	0.700	23.5	0.215
実施例 7	TWC	触媒A	触媒K	1.22	0.927	0.708	23.6	0.219
実施例 8	TWC	触媒F	触媒L	1.22	0.939	0.719	23.4	0.220
実施例 9	TWC	触媒G	触媒M	1.22	0.903	0.683	24.4	0.220
実施例 10	TWC	触媒H	触媒N	1.22	0.939	0.718	23.5	0.221
実施例 11	TWC	触媒I	触媒O	1.22	0.952	0.731	23.2	0.221
実施例 12	TWC	触媒J	触媒E	1.22	0.915	0.696	23.9	0.219
比較例 1	TWC	なし	触媒E	1.22	0.915	0.714	22.0	0.201
比較例 2	TWC	触媒P	触媒E	1.22	0.915	0.715	21.9	0.200
比較例 3	TWC	触媒Q	触媒E	1.22	0.915	0.715	21.9	0.200
比較例 4	TWC	触媒R	触媒E	1.22	0.915	0.713	22.0	0.202
比較例 5	TWC	触媒A	触媒U	1.22	0.915	0.910	0.55	0.005
比較例 6	TWC	触媒A	触媒V	1.22	0.915	0.758	17.0	0.158
比較例 7	TWC	触媒A	触媒W	1.22	0.915	0.915	0.000	0.000

【0073】

【発明の効果】請求項1記載の排気ガス浄化方法は、酸素貯蔵・放出能を有す触媒と炭化水素吸着・浄化能を有する触媒とを組み合わせ、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガス中の炭化水素を吸着した触媒が触媒層温度の上昇によって炭化水素を脱離する際に浄化に必要な酸素を供給することによって、炭化水素の浄化性能を向上し、未浄化のまま排出される炭化水素を大幅に低減させることができる。

【0074】請求項2記載の排気ガス浄化方法は、上記 50

効果に加えて、酸素吸着材として $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が20以下のA型及びX型ゼオライトを用いることによって、触媒層の温度変化で酸素の選択的に分離・吸着との放出を容易に制御でき、炭化水素を吸着した触媒層温度の上昇によって炭化水素を脱離する際に、浄化に必要な酸素を供給でき、浄化性能を向上することができる。

【0075】請求項3記載の排気ガス浄化方法は、上記効果に加えて、酸素吸着材として用いるゼオライトが熱によって破壊されるのを抑制でき、該ゼオライトが酸素

を分離・吸着・放出する性能の維持を図ることができる。

【0076】請求項4記載の排気ガス浄化方法は、上記効果に加えて、耐熱性が高く酸素移動性の高い材料を含有することによって、該触媒が酸素を分離・吸着する性能の向上を図ることができる。

【0077】請求項5記載の排気ガス浄化方法は、上記効果に加えて、該触媒が酸素を放出する性能の向上を図ることができる。

【0078】請求項6記載の排気ガス浄化方法は、上記効果に加えて、種々の炭化水素吸着材を組み合わせることにより、エンジン始動直後の低温時に排出される炭化水素種を高い効率で吸着し、しかも、貴金属成分を炭化水素吸着材と接触することで脱離する炭化水素の浄化能を向上できる。

【0079】請求項7記載の排気ガス浄化方法は、上記\*

\* 効果に加えて、エンジン始動直後の低温時に排出されるH<sub>2</sub>C種を高い効率で吸着し、しかも、耐久後の構造変化や性能劣化が小さいため、脱離速度の遅延化を図ることができる。

【0080】請求項8記載の排気ガス浄化方法は、上記効果に加えて、触媒成分の還元起因する触媒性能の低下を抑制できる。

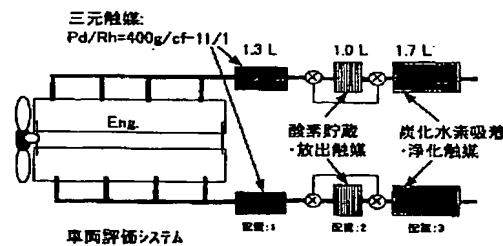
【0081】請求項9記載の排気ガス浄化方法は、上記効果に加えて、更に浄化性能を向上し、触媒成分の被毒に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0082】請求項10記載の排気ガス浄化方法は、上記効果に加えて、パラジウムの低温活性を向上し、更に、シンタリング抑制し耐久性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排気ガス浄化方法を有効に実施する評価システムの一例を示す概略図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード <sup>1</sup> (参考)
B 0 1 J 29/16		B 0 1 J 29/44	A
29/44		F 0 1 N 3/08	Z A B A
F 0 1 N 3/08	Z A B	3/24	C
3/24			B
			Z A B E
	Z A B	B 0 1 J 23/56	3 0 1 A

(72)発明者 都筑 幹雄  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

F ターム(参考) 3G091 AA02 AA17 AA28 AB01 AB02  
AB03 AB08 AB10 BA03 BA14  
BA15 BA19 CA12 CA13 DA03  
DB10 EA18 FA02 FA04 FB02  
FB03 FB10 FB11 FB12 FC07  
FC08 GA18 GB01W GB01Y  
GB02W GB03W GB04W GB05W  
GB06W GB07W GB09W GB09Y  
GB10W GB10Y HA08 HA12  
HA18 HB02 HB03  
4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02  
AB03 AB07 BA01X BA02X  
BA03X BA04X BA06X BA07X  
BA08X BA09X BA11X BA14Y  
BA15X BA18X BA19X BA25X  
BA28X BA30X BA31X BA33X  
BA36X BA37X BA38X BA41X  
BA42X BA44X BB02 CA01  
CC26 CC32 CC46 CC51 DA01  
DA02 DA03 DA06 DA08 DA11  
EA04  
4G069 AA01 AA03 AA08 AA12 BA01A  
BA01B BA02B BA04A BA04B  
BA05A BA05B BA07A BA07B  
BA13B BB01A BB01B BB02A  
BB02B BB04A BB04B BB06A  
BB06B BC01A BC08A BC09A  
BC09B BC10A BC10B BC12A  
BC12B BC13A BC13B BC21A  
BC42A BC42B BC43A BC43B  
BC44A BC44B BC51A BC51B  
BC58A BC58B BC62A BC62B  
BC66A BC66B BC67A BC67B  
BC68A BC68B BC69A BC71A  
BC71B BC72A BC72B BC75A  
BC75B BD03A BD03B BD07A  
BD07B CA03 CA09 DA05  
EA19 EB12Y EC23 EC28  
ED06 EE09 FA02 FA06 FB15  
FB30 ZA02A ZA02B ZA03A  
ZA03B ZA05A ZA05B ZA11A  
ZA11B ZA19A ZA19B ZC04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:



**BLACK BORDERS**

- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**